

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. August 2004 (19.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/070063 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C14C 3/22**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000777

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Januar 2004 (29.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10304959.2 6. Februar 2003 (06.02.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HÜFFER, Stephan** [DE/DE]; Bauernwiesenstrasse 21, 67063 Ludwigshafen (DE). **WOLF, Gerhard** [DE/DE]; Plankstadter Str. 11, 68775 Ketsch (DE). **KLÜGLEIN, Matthias** [DE/DE]; Ellerstadter Strasse 81, 67071 Ludwigshafen (DE). **KRONER, Matthias** [DE/DE]; Brucknerstrasse 25, 67304 Eisenberg (DE).

(74) Anwalt: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

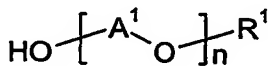
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

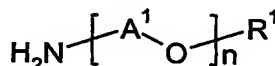
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LEATHER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LEDER



(I a)



(I b)

(C), which comprises at least one heteroatom and differs from (A); reaction with at least one compound (D) of general formula I a or I b, whereby at least 0.55 of an equivalent (D) is used in relation to (A); and optional hydrolysis using water or an aqueous alkaline solution. In formulas I a and I b the variables are defined as follows: A¹ can be identical or different and can represent C₂-C₆ alkene, R¹ represents linear or branched C₁-C₂₀ alkyl, n represents a whole number between 6 and 200.

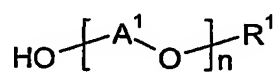
(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man Blößen, Pickelblößen oder Halbzeuge mit mindestens einem Polymerisat behandelt, das erhältlich ist durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid (A), abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, mindestens einer vinylaromatischen Verbindung (B) und optional mindestens einem (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomer (C) mit mindestens einem Heteroatom; Umsetzung mit mindestens einer Verbindung (D) der allgemeinen Formel I a oder I b, wobei man mindestens 0,55 Äquivalente (D), bezogen auf (A), einsetzt, und optional Hydrolyse mit Wasser oder wässriger alkalischer Lösung, wobei in Formel I a und I b die Variablen wie folgt definiert sind: A¹ gleich oder verschieden und C₂-C₆-Alkyl, R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, linear oder verzweigt, n eine ganze Zahl von 6 bis 200.

WO 2004/070063 A1

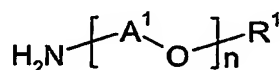
Verfahren zur Herstellung von Leder

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man Blößen, Pickelblößen oder Halbzeuge mit mindestens einem Polymerisat behandelt, das erhältlich ist durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid (A), abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, mindestens einer vinylaromatischen Verbindung (B) und optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomer (C) mit mindestens einem Heteroatom, Umsetzung mit mindestens einer Verbindung (D) der allgemeinen Formel I a oder I b



I a



I b

wobei man mindestens 0,55 Äquivalente (D), bezogen auf (A), einsetzt.

und optional Hydrolyse mit Wasser oder wässriger alkalischer Lösung,

wobei in Formel I a und I b die Variablen wie folgt definiert sind:

A¹ gleich oder verschieden und C₂-C₆-Alkylen

R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, linear oder verzweigt,

n eine ganze Zahl von 6 bis 200.

Zur Herstellung von Leder können bei der Vor-, Haupt- und Nachgerbung Polymere eingesetzt werden. Durch den Einsatz von Polymeren in der Vorgerbung kann dabei in vielen Fällen auf Cr-Verbindungen ganz oder zumindest teilweise verzichtet werden. Die Wahl der Polymeren kann die Eigenschaften des Lederendprodukts beeinflussen. Für die Wahl der Polymeren werden in der Literatur unterschiedliche Vorschläge gemacht.

In EP-A 0 628 085 wird die Verwendung von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und optional einem zweiten Monomer, beispielsweise Styrol, Isobuten oder Vinylacetat beschrieben, wobei die Copolymeren vor der Verwendung zum Nachgerben und Füllen mit alkoxylierten Alkoholen umgesetzt werden.

Aus EP-A 0 372 746 ist die Verwendung von amphiphilen Copolymeren aus Methacrylsäure und beispielsweise Cetyl-Eicosyl-Methacrylat (Verfahrensbeispiel A) oder von Acrylsäure mit α -Hexadecen (Verfahrensbeispiel C) zur Nachbehandlung von Leder bekannt. Die Verwendung derartiger Polymerer ist auf die Nachbehandlung von Chrom-gegerbten Ledern beschränkt (s. Seite 8, Zeile 50-54).

Aus EP-A 0 792 377 ist ein Verfahren bekannt, bei dem die Gerbung und gegebenenfalls auch die Vorgerbung durch Aldehyde oder andere reaktive Carbonylverbindungen in Anwesenheit von Polymeren, beispielsweise Maleinsäureanhydrid- α -Olefin-Styrol-Terpolymeren (Variante I), durchgeführt wird. Die so hergestellten Leder zeigen gute Lichtechtheit und Wärmevergilbungsstabilität. Die Reißfestigkeit der so hergestellten Leder ist jedoch noch nicht befriedigend.

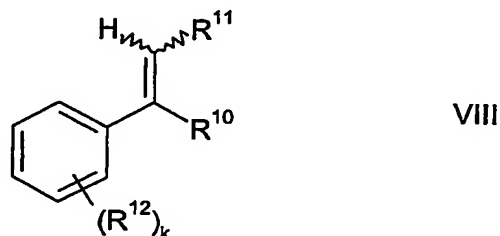
Zur Behandlung von insbesondere weichen Ledern sind die im Stand der Technik genannten Polymere jedoch noch nicht optimal. Beispielsweise lassen sich die nach den bisherigen Methoden hergestellten Leder in ihrer Fülle, ihrer Narbenbeschaffenheit und den Oberflächeneigenschaften verbessern. Weiterhin ist die Verteilung der in der Nachgerbung eingesetzten Fette im Lederquerschnitt noch nicht optimal.

Es bestand daher die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Leder bereitzustellen, das die oben genannten Schwächen vermeidet.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden. Es geht aus von mindestens einem der eingangs definierten Polymerisate, das wie folgt zusammengesetzt ist. Eingangs definierte Polymerisate enthalten als einpolymerisierte Monomere

mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid (A), abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Methylenmalonsäureanhydrid, bevorzugt Itaconsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid und ganz besonders bevorzugt Maleinsäureanhydrid;

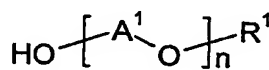
mindestens eine vinylaromatische Verbindung (B), beispielsweise der allgemeinen Formel VIII



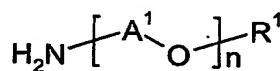
in der R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen, R^{12} Methyl oder Ethyl bedeutet und k eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet; bevorzugt sind R^{10} und R^{11} jeweils Wasserstoff, und bevorzugt gilt $k = 0$;

und

optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomer (C) mit mindestens einem Heteroatom, und werden mit mindestens einer Verbindung (D) der allgemeinen Formel I a oder I b, vorzugsweise I a



I a



I b

umgesetzt, in der die Variablen wie folgt definiert sind:

A^1 gleich oder verschieden und C_2 - C_6 -Alkylen, beispielsweise $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, vorzugsweise C_2 - C_4 -Alkylen; insbesondere $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ und $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$;

R^1 C_1 - C_{20} -Alkyl, linear oder verzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl; besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

n eine ganze Zahl von 6 bis 200, bevorzugt 7 bis 25.

Dabei setzt man mindestens 0,55 Äquivalente (D), bezogen auf (A), ein.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man bis zu einem Äquivalent (D) einsetzen, bezogen auf die Summe (A) + (C).

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man bis zu einem Äquivalent (D) einsetzen, bezogen auf (A).

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung mit (D) nach der Copolymerisation von (A) mit (B) und gegebenenfalls mit (C).

Besondere Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel I a sind

- Methylendgruppenverschlossene Polyethylenglykole der Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{CH}_3$ mit m im Bereich von 6 bis 200, vorzugsweise 7 bis 100, besonders bevorzugt 7-50,
- Methylendgruppenverschlossene Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem Molekulargewicht M_w von 300 bis 5000 g/mol,
- Methylendgruppenverschlossene statistische Copolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem Molekulargewicht M_w von 300 bis 5000 g/mol,
- Alkoxylierte C_2 - bis C_{30} -Alkohole, insbesondere Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate oder Guerbet-Alkoholalkoxylate, wobei die Alkoxylierung mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden kann, Beispiele sind

C_{13} - C_{15} -Oxoalkoholethoxylate mit 6 bis 30 Ethylenoxideinheiten,

C_{13} -Oxoalkoholethoxylate mit 6 bis 30 Ethylenoxideinheiten,

C_{12} C_{14} -Fettalkoholethoxylate mit 6 bis 30 Ethylenoxideinheiten,

C_{10} -Oxoalkoholethoxylate mit 6 bis 30 Ethylenoxideinheiten,

C_{10} -Guerbetalkoholethoxylate mit 6 bis 30 Ethylenoxideinheiten,

5

C₉-C₁₁-Oxoalkoholalkoxylate mit 6-20 Ethylenoxideinheiten, 6-20 Propylenoxideinheiten und/oder mindestens 6 Butylenoxideinheiten;

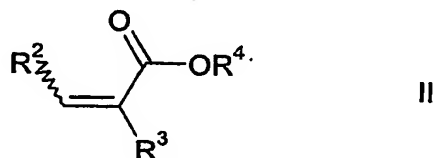
C₁₃-C₁₅-Oxoalkoholalkoxylate mit 6-20 Ethylenoxideinheiten, 6-20 Propylenoxideinheiten und/oder mindestens 6 Butylenoxideinheiten;

C₄-C₂₀-Alkoholethoxylate mit 6 bis 20 Ethylenoxideinheiten.

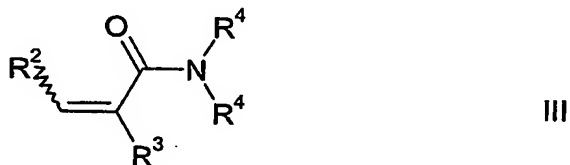
Bevorzugt wird als Monomer (B) Styrol eingesetzt.

Das oder die Monomere (C), das bzw. die optional in die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymerisate einpolymerisiert werden können, sind von (A) verschieden und haben ein Heteroatom, beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Als bevorzugte Monomere (C) mit mindestens einem Heteroatom sind zu nennen:

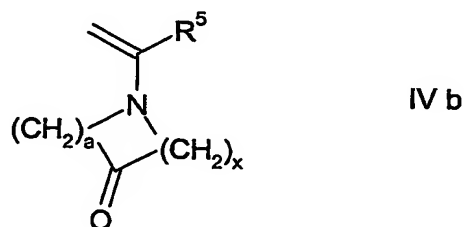
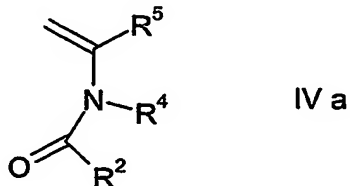
C₃-C₈-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel II



Acrylamide der Formel III,



nicht-cyclische Amide der allgemeinen Formel IV a und cyclische Amide der allgemeinen Formel IV b



C₁-C₂₀-Alkyl-vinylether wie Methyl-vinylether, Ethyl-vinylether, n-Propyl-vinylether, iso-Propyl-vinylether, n-Butyl-vinylether, iso-Butyl-vinylether, 2-Ethylhexyl-vinylether oder n-Octadecyl-vinylether;

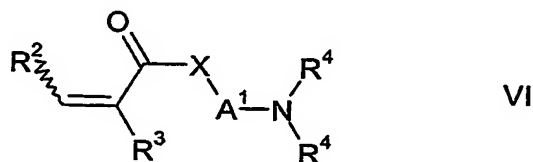
N-Vinyl-derivate von stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen, bevorzugt N-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylloxazolidon, N-Vinyltriazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin-N-oxid, N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin,

α,β -ungesättigte Nitrile wie beispielsweise Acrylnitril, Methacrylnitril;

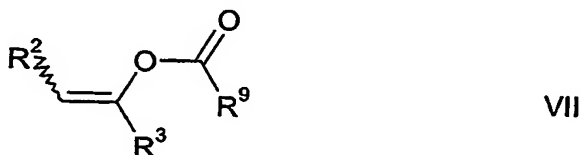
alkoxylierte ungesättigte Ether der allgemeinen Formel V,



Ester und Amide der allgemeinen Formel VI,



ungesättigte Ester der allgemeinen Formel VII



wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

R², R³ gleich oder verschieden und gewählt aus unverzweigten oder verzweigten C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, und insbesondere Wasserstoff;

- R^4 gleich oder verschieden und C_1 - C_{22} -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Eicosyl; besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; oder besonders bevorzugt Wasserstoff;
- R^5 Wasserstoff oder Methyl,
- x eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6, vorzugsweise 3 bis 5;
- y eine ganze Zahl, ausgewählt aus 0 oder 1, vorzugsweise 1;
- a eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 6, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 2;
- R^6, R^7 gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_{10} -Alkyl und wobei unverzweigtes und verzweigtes C_1 - C_{10} -Alkyl wie oben stehend definiert ist;
- X Sauerstoff oder N- R^4 ;
- R^8 $[A^1-O]_n-R^4$,
- R^9 gewählt aus unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_{20} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl; bevorzugt C_1 - C_{14} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl; und insbesondere Wasserstoff oder Methyl;

Die übrigen Variablen sind wie oben stehend definiert.

Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel III sind (Meth)Acrylamide wie Acrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-tert.-Octylacrylamid, N-Undecylacrylamid oder die entsprechenden Methacrylamide.

Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel IV a sind N-Vinylcarbonsäureamide wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid oder N-Vinyl-N-methylacetamid; Beispielhaft ausgewählte Vertreter für Verbindungen der Formel IV b sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-4-piperidon und N-Vinyl- ϵ -caprolactam.

Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel VI sind (Meth)acrylsäureester und -amide wie N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate oder N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)-acrylamide; Beispiele sind N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminopropylacrylat, N,N-Dimethylaminopropylmethacrylat, N,N-Diethylaminopropylacrylat, N,N-Diethylaminopropylmethacrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylamid, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylamid, 2-(N,N-Diethylamino)ethylacrylamid, 2-(N,N-Diethylamino)ethylmethacrylamid, 3-(N,N-Dimethylamino)propylacrylamid und 3-(N,N-Dimethylamino)propylmethacrylamid.

Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel VII sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat oder Vinyllaurat.

Ganz besonders bevorzugt wird als Monomer (C) eingesetzt: Acrylsäure, Methacrylsäure, Methacrylat, Methylmethacrylat, Acrylamid, Vinyl-n-butylether, Vinyl-isobutylether, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazol und 4-Vinylpyridin.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Molverhältnis (A) : (B) im Bereich von 1 : 0,1 bis 10, bevorzugt 1 : 0,2 bis 5, besonders bevorzugt 1 : 0,3 bis 3.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Molverhältnis (A) zu (C) im Bereich von 1 : 0 bis 1 : 10, bevorzugt 10 : 1 bis 1 : 5, besonders bevorzugt 5 : 1 bis 1 : 3.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Molverhältnis (A) zu [(B) + (C)] im Bereich von 2:1 bis 1:20, bevorzugt 1:1 bis 1:10, besonders bevorzugt 1:1 bis 1:6.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymerisate kann nach an und für sich bekannten Methoden durchgeführt werden. So ist es möglich, die Monomere (A), (B) und gegebenenfalls (C) durch Lösungspolymerisation, Fällungspolymerisation oder auch lösemittelfrei durch Massepolymerisation miteinander zu copolymerisieren und anschließend mit (D) umzusetzen. Dabei können (A), (B) und gegebenenfalls (C) in Form von statistischen Copolymeren, als alternierende Copolymere oder als Blockcopolymere copolymerisieren.

Druck- und Temperaturbedingungen für eine Copolymerisation von (A), (B) und gegebenenfalls (C) sind im Allgemeinen unkritisch. Die Temperaturen liegen beispielsweise im Bereich von 40 bis 200°C, bevorzugt 60 bis 150°C, der Druck liegt beispielsweise im Bereich von 1 bis 10 bar, bevorzugt 1 bis 3 bar.

Als Lösemittel kommen solche Lösemittel in Frage, die als inert gegenüber Anhydriden von Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen gelten, insbesondere Aceton, Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan. Als Fällungsmittel eignen sich aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Ethylbenzol oder Gemische von einem oder mehreren der vorstehend genannten aromatischen Kohlenwasserstoffen, n-Hexan, Petrolether oder Isododekan. Auch Mischungen von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind geeignet.

Man kann Regler einsetzen, beispielsweise Mercaptoethanol oder n-Dodecylmercaptan. Geeignete Mengen sind beispielsweise 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Masse aller Monomeren.

Die Copolymerisation startet man vorteilhaft durch Initiatoren, beispielsweise Peroxide oder Hydroperoxide. Als Peroxide bzw. Hydroperoxide seien Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutytrat, Benzoylperoxid, Diacetylperoxid, Succinylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxiddicarbonat, beispielhaft genannt. Auch der Einsatz von Redoxinitiatoren ist geeignet, außerdem Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylpropion-amidin)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril). Im allgemeinen werden diese Initiatoren in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%, berechnet auf die Masse aller Monomeren, eingesetzt.

Durch die oben beschriebene Copolymerisation erhält man Copolymerisate. Die anfallenden Copolymerisate können einer Reinigung nach konventionellen Methoden unterzogen werden, beispielsweise Umfällen oder extraktiver Entfernung nicht-umgesetzter Monomere. Wenn ein Lösemittel oder Fällungsmittel eingesetzt wurde, so ist es möglich, dieses nach beendeter Copolymerisation zu entfernen, beispielsweise durch Abdestillieren.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die anfallenden Copolymerisate keiner zusätzlichen Reinigung unterzogen und sofort mit (D) umgesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Copolymerisation in Gegenwart der gesamten Menge oder Anteil der einzusetzenden Verbindung (D) durchgeführt. In dieser Ausführungsform ist es möglich, auf den Einsatz von Lösemitteln oder Fällungsmitteln teilweise oder ganz zu verzichten. Die Entfernung etwaiger eingesetzter Lösemittel bzw. Fällungsmittel ist daher einfacher oder entfällt ganz.

Die Umsetzung der oben beschriebenen Copolymerisate mit (D) erfolgt beispielsweise bei Temperaturen von 90 bis 150°C.

Die Umsetzung der oben beschriebenen Copolymerisate mit (D) erfolgt beispielsweise bei Drücken von 1 bis 10 bar, bevorzugt 1 bis 3 bar. Die Menge an (D) wird so berechnet, dass man von einer vollständigen Umsetzung von (D) ausgeht und 5 bis 80 mol-%, bevorzugt 10 bis 67 mol-%, besonders bevorzugt 20 bis 50 mol-% (D), bezogen auf alle Carboxylgruppen des Copolymerisats, einsetzt.

Die Dauer der Umsetzung der oben beschriebenen Copolymerisate mit (D) beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 8 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden.

Man kann die Umsetzung der oben beschriebenen Copolymerisate mit (D) in Abwesenheit oder auch Anwesenheit von Katalysatoren durchführen, insbesondere sauren Katalysatoren wie z.B. Schwefelsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, n-Dodecylbenzolsulfonsäure, Salzsäure oder sauren Ionenaustauschern.

In einer weiteren Variante des beschriebenen Verfahrens führt man die Umsetzung der oben beschriebenen Copolymerisate mit (D) in Anwesenheit eines Schleppmittels durch, das mit bei der Reaktion gegebenenfalls entstehendem Wasser ein Azeotrop bildet.

Im Allgemeinen reagiert unter den Bedingungen der oben beschriebenen Schritte I a bzw. I b vollständig oder zu einem gewissen Prozentsatz mit den Carboxylgruppen der Anhydride (A) und gegebenenfalls den Carboxylgruppen aus (C). Im Allgemeinen bleiben weniger als 40 mol-% als nicht umgesetztes I a bzw. I b zurück.

Es ist möglich, durch an sich bekannte Methoden wie beispielsweise Extraktion nicht umgesetztes I a bzw. I b von den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymerisaten abzutrennen.

In einer Ausführungsform kann man auf den weiteren Schritt der Abtrennung von nicht abreagiertem I a bzw. I b von den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymerisaten verzichten. In dieser Ausführungsform setzt man die oben beschriebenen

Polymerisate zusammen mit einem gewissen Prozentsatz an nicht abreagiertem I a bzw. I b zur Herstellung von Leder ein.

In einer weiteren Ausführungsform setzt man die Polymerisate mit Wasser oder mit wässriger alkalischer Lösung um und erhält partiell oder vollständig hydrolysierte Polymerisate, die im Folgenden auch als hydrolysierte Polymerisate bezeichnet werden.

Die Hydrolyse führt man erfindungsgemäß so durch, dass man die erfindungsgemäßen Polymerisate mit Wasser oder wässriger alkalischer Lösung, wie beispielsweise von Alkalimetallhydroxiden wie z.B. Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, von Ammoniak, primären, sekundären oder tertiären Alkylaminen oder Alkanolaminen umsetzt. Geeignet sind insbesondere Natronlauge oder Kalilauge. Man setzt beispielsweise etwa 20 bis 50 Gew.-% Wasser oder wässrige alkalische Lösung, bezogen auf Copolymerisat, ein.

Die Temperatur während der Hydrolyse ist im Allgemeinen unkritisch. Geeignet sind im Allgemeinen 20 bis 100°C, bevorzugt bis 90°C. Üblicherweise ist die Hydrolyse nach 10 Minuten bis 4 Stunden beendet.

Man erhält hydrolysierte Polymerisate, in denen die bei der Reaktion mit (D) nicht umgesetzten Anhydridgruppen vollständig oder partiell hydrolysiert sind und die Carbonsäuregruppen frei oder in Form ihrer Alkalisalze oder Ammoniumsalze vorliegen.

Die Polydispersität der oben beschriebenen hydrolysierten Polymerisate liegt im Allgemeinen zwischen 2 und 10, bevorzugt bis 7.

Die K-Werte der oben beschriebenen hydrolysierten Polymerisate betragen 6 bis 100, vorzugsweise 10 bis 60 (gemessen nach H. Fikentscher bei 25 °C in Wasser und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.-%).

Die oben beschriebenen Polymerisate oder hydrolysierten Polymerisate kann man erfindungsgemäß in der Vorgerbung oder Gerbung einsetzen. Die oben beschriebenen Polymerisate oder hydrolysierten Polymerisate kann man erfindungsgemäß in der Nachgerbung einsetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Leder kann man als Verfahren zum Vorgerben oder Gerben ausüben, im Folgenden dann auch erfindungsgemäßes Gerbverfahren genannt. Das erfindungsgemäße Gerbverfahren geht aus von nach konventionellen Methoden vorbehandelten Häuten von Tieren wie beispielsweise Rindern, Schweinen, Ziegen oder Hirschen, den sogenannten Blößen. Dabei ist es für das

erfindungsgemäßen Gerbverfahren nicht wesentlich, ob die Tiere beispielsweise durch Schlachten getötet wurden oder aber an natürlichen Ursachen verendet sind. Zu den konventionellen Methoden der Vorbehandlung gehören das beispielsweise das Ätschern, Entkälken, Beizen und Pickeln sowie mechanische Arbeitsschritte, beispielsweise die Entfleischung der Häute.

Das erfindungsgemäße Gerbverfahren übt man im Allgemeinen so aus, dass man ein oder mehrere erfindungsgemäße Gerbmittel in einer Portion oder in mehreren Portionen unmittelbar vor oder aber während des Gerbungsschrittes zusetzt. Das erfindungsgemäße Gerbverfahren wird vorzugsweise bei einem pH-Wert von 2,5 bis 4 durchgeführt, wobei man häufig beobachtet, dass der pH-Wert während der Durchführung des erfindungsgemäßen Gerbverfahrens um etwa 0,3 bis drei Einheiten ansteigt. Man kann den pH-Wert auch durch Zugabe abstumpfender Mittel um etwa 0,3 bis drei Einheiten erhöhen.

Das erfindungsgemäße Gerbverfahren führt man im Allgemeinen bei Temperaturen von 10 bis 45°, bevorzugt bei 20 bis 30°C durch. Bewährt hat sich eine Dauer von 10 Minuten bis 12 Stunden, bevorzugt sind eine bis drei Stunden. Das erfindungsgemäße Gerbverfahren kann man in beliebigen gerbereiüblichen Gefäßen durchführen, beispielsweise durch Walken in Fässern oder in gedrehten Trommeln.

In einer Variante des erfindungsgemäßen Gerbverfahrens setzt man die oben beschriebenen Polymerisate bzw. hydrolysierten Polymerisate zusammen mit einem oder mehreren herkömmlichen Gerbstoffen ein, beispielsweise mit Chromgerbstoffen, mineralischen Gerbstoffen, Syntanen, Polymergerbstoffen oder vegetabilen Gerbstoffen, wie sie beispielsweise beschrieben sind in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Band A15, Seite 259 bis 282 und insbesondere Seite 268 ff., 5. Auflage, (1990), Verlag Chemie Weinheim. Das Gewichtsverhältnis oben beschriebenes Polymerisate bzw. hydrolysiertes Polymerisat : herkömmlicher Gerbstoff bzw. Summe der herkömmlichen Gerbstoffe beträgt zweckmäßig von 0,01 : 1 bis 100 : 1. In einer vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man nur wenige ppm der herkömmlichen Gerbmittel den oben beschriebenen Polymerisaten bzw. hydrolysierten Polymerisaten zu. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, auf die Beimischung herkömmlicher Gerbstoffe ganz zu verzichten.

In einer Variante des erfindungsgemäßen Gerbverfahrens setzt man oben beschriebene Polymerisate bzw. hydrolysierte Polymerisate in einer Portion oder in mehreren Portionen vor oder während des Vorgerbens zu, in einer besonderen Variante bereits im Pickel.

Man kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Leder auch als Verfahren zum Nachgerben von Leder unter der Verwendung der oben beschriebenen Polymerisate bzw. hydrolysierten Polymerisate durchführen, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Nachgerbverfahren genannt. Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren geht aus von konventionell, d.h. beispielsweise mit Chromgerbstoffen, mineralischen Gerbstoffen, Polymergerbstoffen, Aldehyden, Syntanen oder Harzgerbstoffen gegerbten Halbzeugen oder erfindungsgemäß wie oben beschrieben hergestellten Halbzeugen. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Nachgerbungsverfahrens lässt man die oben beschriebenen Polymerisate bzw. hydrolysierten Polymerisate auf Halbzeuge einwirken.

Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren kann man unter ansonsten üblichen Bedingungen durchführen. Man wählt zweckmäßig einen oder mehrere, d.h. 2 bis 6 Einwirksschritte und kann zwischen den Einwirksschritten mit Wasser spülen. Die Temperatur bei den einzelnen Einwirksschritten beträgt jeweils von 5 bis 60°C, bevorzugt 20 bis 45°C. Man setzt zweckmäßig weitere, während der Nachgerbung üblicherweise verwendete Mittel ein, beispielsweise Fettlicker, Polymergerbstoffe und Fettungsmittel auf Acrylat- und/oder Methacrylatbasis, Nachgerbstoffe auf Basis von Harz- und Vegetabilgerbstoffen, Füllstoffe, Lederfarbstoffe oder Emulgatoren.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind wässrige Dispersionen und Lösungen, enthaltend die oben beschriebenen hydrolysierten Polymerisate. Unter Dispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Emulsionen oder Suspensionen der oben beschriebenen Polymerisate zu verstehen. Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen und die erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen enthalten üblicherweise von 20 bis 50 Gew.-% der erfindungsgemäßen Polymerisate. Ihr pH-Wert beträgt üblicherweise 2 bis 10 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 2 bis 7.

In dem Fall, dass man nach der Herstellung der oben beschriebenen Polymerisate nicht abreagiertes I a bzw. I b nicht abgetrennt hat, enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen nicht abreagiertes I a bzw. I b.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Leder, hergestellt durch das erfindungsgemäße Gerbverfahren oder das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren oder durch eine Kombination aus erfindungsgemäßigem Gerbverfahren und erfindungsgemäßigem Nachgerbverfahren. Die erfindungsgemäßen Leder zeichnen sich durch eine insgesamt vorteilhafte Qualität aus, beispielsweise fühlen sie sich besonders weich an. Die erfindungsgemäßen Leder enthalten die oben beschriebenen Polymerisate bzw.

die oben beschriebenen hydrolysierten Polymerisate besonders gleichmäßig über den Querschnitt verteilt.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leder zur Herstellung von Bekleidungsstücken, Möbeln oder Autoteilen. Unter Bekleidungsstücke sind im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise Jacken, Hosen, Schuhe, Gürtel oder Hosenträger zu nennen. Unter Möbeln sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung alle solchen Möbel zu nennen, die Bestandteile aus Leder enthalten. Beispielhaft seien Sitzmöbel genannt wie etwa Sessel, Stühle, Sofas. Unter Autoteilen seien beispielhaft Autositze genannt.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Bekleidungsstücke, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßen Ledern. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Möbel, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßen Ledern. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Autoteile, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßen Ledern.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

1. Synthesevorschrift für die Polymerisation

1.1 Synthesevorschrift für die Polymerisation am Beispiel des Polymerisats P1

108 g (1,10 mol) Maleinsäureanhydrid wurden in 550 g (1,10 mol) D1 Methylpolyethylenglycol mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 500 g/mol) gelöst und unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre auf 90°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden innerhalb von zwei Stunden 6 g tert. Butylperoctoat und eine Lösung von 12 g (0,14 mol) Methacrylsäure in 100 g (0,96 mol) Styrol langsam zugetropft. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde anschließend 4 Stunden bei 150 °C gerührt, wobei ein braunes Öl entstand. Es wurde auf 50 °C abgekühlt. Das Öl wurde in 500 ml Wasser aufgenommen und die Lösung mit 25 Gew.-% Natronlauge auf pH-Wert 6-7 eingestellt.

Man erhält eine 41 Gew.-% dünnviskose Polymerlösung mit einem K-Wert von 36 (1% in H₂O).

1.2. bis 1.9. Polymerisate P2 bis P9

Es wurde nach dem Verfahren aus 1.1. gearbeitet, aber die Einsatzstoffe wie aus der Tabelle 1 ersichtlich gewählt.

Tabelle 1:

Pol- ymeri- sat	(A): Ma- leinsäure- anhydrid [g (mol)]	(B): Styrol [g (mol)]	(C) [g (mol)]	(D) [g (mol)]	K-Wert (1 Gew.-% in H ₂ O)
P2	108 (1,10)	102 g (1,00)	n-Butylvinylether 11 (0,11)	D1 550 (1,10)	13
P3	108 (1,10)	102 (1,00 mol)	C1 50 (0,12)	D1 550 (1,10)	20
P4	108 (1,10)	86 (0,84 mol)	Methylmethacry- lat 28 (0,28 mol)	D1 550 (1,10 mol)	25
P5	108 (1,10)	102 (1,00)	N-Vinylpyrrolidon 12 (0,11)	D1 550 (1,10 mol)	43
P6	108 (1,10)	92 (0,90)	Acrylsäure 16 (0,22)	D3 560 (1,10)	48
P7	108 (1,10)	115 (1,12)	Acrylsäure 79 (1,10)	D1 550 (1,10 mol)	51
P8	108 (1,10)	229 (2,20)	Acrylsäure 159 (2,20)	D2 1100 (1,10)	43
P9	108 (1,10)	114 (1,10)	_____	D1 550 (1,10)	33

D1 : Methylpolyethylenglykol mit einer molaren Masse M_w von ca. 500 g/mol

D2 : Methylpolyethylenglykol mit einer molaren Masse M_w von ca. 1000 g/mol

D3: $C_{15}H_{31}-O-(CH_2-CH_2-O)_7-H$

C1: $CH_2=CH-CH_2-O(CH_2-CH_2-O)_{10}-H$

1.10 Herstellung der Polymerisate P10 bis P14

1.10.1 Herstellung von Vorprodukt VP10 für Polymerisate P10 bis P12

194 g (2,11 mol) Maleinsäureanhydrid wurden zusammen mit 20 g C2, Polyethylvinylether mit K-Wert 50, gemessen in Cyclohexanon (1 Gew.-% bei 25°C nach H. Fikentscher) in 900 g ortho-Xylol gelöst und unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre auf 140°C erwärmt. Bei 140°C wurde innerhalb von vier Stunden gleichzeitig ein Gemisch, bestehend aus 220 g (2,16 mol) Styrol und 158 g (2,20 mol) Acrylsäure, und eine Lösung von 4 g Di-tert-Butylperoxid in 36 g ortho-Xylol zugesetzt. Anschließend wurde noch eine Stunde bei 140°C

gerührt, auf 50°C abgekühlt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert.

Der K-Wert des in Form eines weißen Pulvers vorliegenden Vorprodukts VP10 betrug 15,9 (1 Gew.-% in Cyclohexanon bei 25°C).

1.10.2 Herstellung von Vorprodukt VP13 für Polymerisate P13 bis P14

228 g (2,32 mol) Maleinsäureanhydrid werden zusammen mit 20 g C2 in 1100 g ortho-Xylol gelöst und unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre auf 140°C erwärmt. Bei 140°C wurde innerhalb von vier Stunden gleichzeitig ein Gemisch, bestehend aus 230 g (2,25 mol) Styrol und 1300 g (18,06 mol) Acrylsäure, und eine Lösung von 12 g Di-*tert*-Butylperoxid in 140 g ortho-Xylol zugesetzt. Anschließend wurde eine Stunde bei 140 °C gerührt, auf 50 °C abgekühlt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Der K-Wert des in Form eines weißen Pulvers vorliegende VP12 betrug 24,2 (1 Gew.-% in Cyclohexanon bei 25°C).

1.10.3. Umsetzung der Vorprodukte VP 10 und VP 13

Die Herstellung der Polymerisate P10 bis 14 aus den Vorprodukten VP 10 bzw. VP 13 und den in der Tabelle 2 angegebenen Alkylpolyalkylenglycolen erfolgte durch Erhitzen eines Gemischs der beiden Komponenten unter Stickstoff. Die Umsetzung erfolgte innerhalb von 4 Stunden bei einer Temperatur von 170 °C. Nach Abkühlen auf 50 °C wurde das Öl mit 50 g Wasser und 10 g wässriger 25 Gew.-% Natronlauge dispergiert. Das Molverhältnis NaOH/(Summe aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure) betrug 0,6/1,0, so dass 30 bis 40 Gew.-% Dispersionen mit einem pH-Wert von 6 bis 7 resultierten.

Tabelle 2:

Polymerisat	Vorprodukt	D[mol pro mol Maleinsäureanhydrid]	K-Wert (1 Gew.-% in H ₂ O)
P10	VP10	D5 0,75	32
P11	VP10	D6 0,75	35
P12	VP10	D3 1,0	29
P13	VP13	D2 1,0	43
P14	VP13	D6 1,0	36

D5: n-Butylpolyalkylenglykol (Ethylenglykol/Propylenglykol-Copolymeres, molarer Anteil Ethylenglykol-Einheiten : Propylenglykoleinheiten 50:50) mit M_w von ca. 1000 g/mol

D6: $C_{15}H_{31}-O-(CH_2-CH(CH_3)-O)_3(CH_2-CH_2-O)_{12}-H$

2. Herstellung von Oberleder und anwendungstechnische Prüfung

Alle Angaben in Gew.-% beziehen sich auf das Falzgewicht, wenn nicht anders angegeben.

2.1. Herstellung von Oberleder unter Verwendung von Polymerisat P1

Zebu-Wetblue Leder, kommerziell erhältlich bei Fa. Packer, USA, wurde auf eine Stärke von 1,8-2,0 mm gefalzt und in Streifen zu je 600 g geschnitten. Anschließend wurden die Streifen in einem Fass und einer Flottenlänge von 200 Gew.-% im Abstand von 10 Minuten mit 2 Gew.-% Natriumformiat, 0,4 Gew.-% $NaHCO_3$ und 1 Gew.-% Tamol®NA, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, versetzt. Nach 90 Minuten wurde die Flotte abgelassen. Die Streifen wurden dann auf separate Walk-Fässer verteilt.

Zusammen mit 100 Gew.-% Wasser wurden bei 25-35°C 1 Gew.-% des Farbstoffs Luganil® Braun, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, dosiert und 10 Minuten im Fass gewalkt.

Anschließend wurden 4 Gew.-% Polymerisat P1 dosiert, gefolgt von

4 Gew.-% Sulfongerbstoff Basyntan® DLX, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, und 2 Gew.-% Harzgerbstoff Relugan® DLF, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft. Anschließend wurden die Leder 45 Minuten bei 15 Umdrehungen pro Minute im Fass gewalkt. Danach wurden 3 Gew.-% Vegetabilgerbstoff Mimosa®, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, zugegeben und weitere 30 Minuten gewalkt. Danach wurden weitere 2 Gew.-% Luganil® Braun zugegeben und weitere 30 Minuten gewalkt.

Dann wurde mit Ameisensäure ein pH-Wert von 3,6-3,8 eingestellt. Nach 20 Minuten wurde die Flotte bezüglich der Auszehrung bewertet, abgelassen und das Leder mit 200 Gew.-% Wasser gewaschen. Zuletzt wurden 5 Gew.-% Lipodermlicker® CMG und 2 Gew.-% Lipodermlicker® PN in 100 % Wasser mit einer Temperatur von 50°C dosiert und bei dieser Temperatur weiter gewalkt. Nach einer Walkzeit von 45 Minuten wurde mit 1 Gew.-% Ameisensäure abgesäuert.

Das so erhaltene Leder wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und gestollt und nach den in Tabelle 3 festgelegten Prüfkriterien bewertet. Die Zugfestigkeit wurde gemäß DIN 53328 bestimmt. Die Bewertung der Flottenauszehrung erfolgte visuell nach den Kriterien Restfarbstoff (Extinktion) und Trübung (Fettungsmittel). Die Bewertung der weiteren anwendungstechnischen Eigenschaften erfolgte durch Probanden nach einem Notensystem von 1 (sehr gut) bis 5 (mangelhaft).

Tabelle 3: Anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäße Leder 2.1 bis 2.9 sowie Vergleichsproben V 2.17 bis V 2.19

Nr.	Poly- meri- sat	Flotte- naus- zehrung	Fülle	Nar- benfes- tigkeit	Weich- heit	Zugfestig- keit [N]	Durch- färbung (Schnitt)	Egalität Fär- bung/ Fettung
2.1	P1	2,5	2,5	3	2,5	409	3	3
2.2	P2	3	2	2	2	423	2	2
2.3	P3	2	1,5	2,5	2	438	1	2
2.4	P4	1,5	2	2,5	2,5	440	1,5	2,5
2.5	P5	2,5	1,5	2	3	445	1,5	1,5
2.6	P6	2	2,5	2	2	415	1	1
2.7	P7	2,5	2,5	1,5	1	418	2	2
2.9	P9	3	2	2,5	2,5	405	2,5	2,5
V 2.17	V17	4	3	3,5	3	428	4	3
V 2.18	V18	3	3	3	2,5	410	3	3,5
V 2.19	V19	3,5	4	4	2	400	3,5	3

Für die Vergleichsversuche wurden die folgenden Polymerisate eingesetzt.

Polymerisat V17: Polyacrylsäure mit einem K-Wert von 60, bestimmt nach Fikentscher, partiell neutralisiert mit NaOH zu einem pH-Wert von 5.

Polymerisat V18: Polymer aus EP-B 0 628 085, Beispiel 18

Polymerisat V19: Polymer aus EP-B 0 628 085, Beispiel 20.

3. Herstellung von Möbelleder

Allgemeine Vorschrift

Die Blöße eines Süddeutschen Rindes wurde mit 2,5 Gew.-% Glutardialdehyd und 3 Gew.-% des Sulfongerbstoffs Basyntan®, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, jeweils bezogen auf das Blößengewicht, in ein entsprechendes wetwhite-Halbzeug überführt. Nach der Vorgerbung lag der pH-Wert bei 3,9). Die vorgegebene Blöße wurde abgewelkt, auf eine Stärke von 1,2 mm gefalzt und in Streifen zu je 400 g geschnitten.

Alle Angaben in Gew.-% beziehen sich im Folgenden auf das Falzgewicht, wenn nicht anders angegeben.

In einem Fass wurden Streifen mit 100 Gew.-% Wasser, 6 Gew.-% des Sulfon-

20

gerbstoffs Basyntan® DLX-N, 5 Gew.-% des Vegetabilgerbstoffs Tara®, 3 Gew.-% des Harzgerbstoffs Relugan® S sowie 1,5 Gew.-% Farbstoff Luganil braun NGB®, jeweils kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, über einen Zeitraum von 60 Minuten bei 25°C-30°C im Fass bei 10 Umdrehungen pro Minute behandelt. Anschließend wird mit Ameisensäure ein pH-Wert von 3,6 eingestellt und nach weiteren 20 Minuten die Flotte abgelassen und verworfen. Man setzte 100 Gew.-% Wasser zu und dosierte man 5 Gew.-% einer Polymerisationsdispersion gemäß Tabelle 3 zu, gefolgt von 6 Gew.-% Lipodermlicker CMG®, 1 Gew.-% Lipamin® OK und 1,5 Gew.-% Luganil braun NGB®, jeweils kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft.

Nach einer Walkzeit von 60 Minuten wurde mit Ameisensäure ein pH-Wert 3,2 abgesäuert und vor dem Ablassen der Flotte entsprechende Proben gezogen. Die Leder werden zweimal mit je 100 % Wasser gewaschen, über Nacht feucht gelagert und nach dem Abwalken auf Spannrahmen bei 50 °C getrocknet. Nach dem Stollen wurden die Leder wie unten stehend beurteilt.

Das so erhaltene Leder wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und gestollt und nach den in Tabelle 3 festgelegten Prüfkriterien bewertet. Die Zugfestigkeit wurde gemäß DIN 53328 bestimmt. Die Bewertung der Flottenauszehung erfolgte visuell nach den Kriterien Restfarbstoff (Extinktion) und Trübung (Fettungsmittel). Die Bewertung der weiteren anwendungstechnischen Eigenschaften erfolgte durch Probanden nach einem Notensystem von 1 (sehr gut) bis 5 (mangelhaft).

Tabelle 4 Anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Möbelleder 3.8 bis 3.14 sowie der Vergleichsproben V 3.17 bis V 3.19

Nr.	Polymerisat	Flottenaus- zehrung	Fülle	Narben- festig- keit	Weich- heit	Zug- Fes- tigkeit [N]	Durch- färbung (Schnitt)	Egalität Färbung/ Fettung
3.8	P8	3	2	2	2,5	238	2,5	3
3.9	P9	2,5	1,5	2,5	2	245	2	2
3.10	P10	1,5	2	2,5	3	227	2	2,5
3.11	P11	1,5	2	2	2,5	246	1,5	1
3.12	P12	2	1	2,5	2,5	241	2	1
3.13	P13	2,5	2,5	2	3	230	2	1,5
3.14	P14	2	2	2,5	2,5	238	1,5	2
V 3.17	V17	4	3	3,5	3	230	4	3
V 3.18	V18	3	3	3	3,5	236	3,5	3,5
V 3.19	V19	3,5	4	3	2,5	240	3	3

Für die Vergleichsversuche wurden die folgenden Polymerisate eingesetzt.

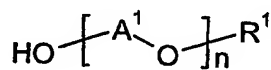
Polymerisat V17: Polyacrylsäure mit einem K-Wert von 60, bestimmt nach Fikentscher, partiell neutralisiert mit NaOH zu einem pH-Wert von 5.

Polymerisat V18: Polymer aus EP-B 0 628 085, Beispiel 18

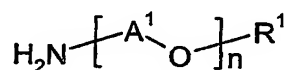
Polymerisat V19: Polymer aus EP-B 0 628 085, Beispiel 20.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man Blößen, Pickelblößen oder Halbzeuge mit mindestens einem Polymerisat behandelt, das erhältlich ist durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid (A), abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, mindestens einer vinylaromatischen Verbindung (B) und optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomer (C) mit mindestens einem Heteroatom, Umsetzung mit mindestens einer Verbindung (D) der allgemeinen Formel I a oder I b



I a



I b

wobei man mindestens 0,55 Äquivalente (D), bezogen auf (A), einsetzt,

und optional Hydrolyse mit Wasser oder wässriger alkalischer Lösung,

wobei in Formel I a und I b die Variablen wie folgt definiert sind:

A¹ gleich oder verschieden und C₂-C₆-Alkyl

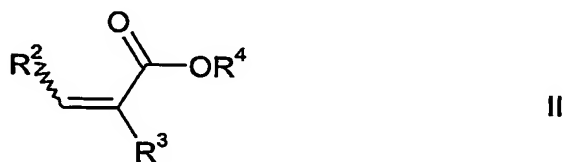
R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, linear oder verzweigt,

n eine ganze Zahl von 6 bis 200.

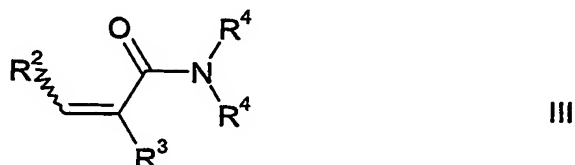
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Polymerisat vor dem Einsatz mit Wasser oder wässriger alkalischer Lösung behandelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei (B) um Styrol handelt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von (A) zu (C) im Bereich von 1:0 bis 1:10 liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis (A) zu [(B) + (C)] im Bereich von 2:1 bis 1:20 liegt.

23

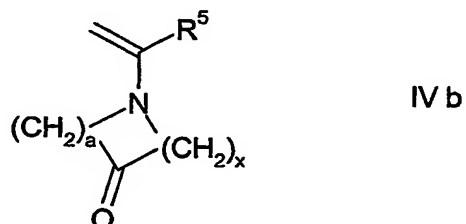
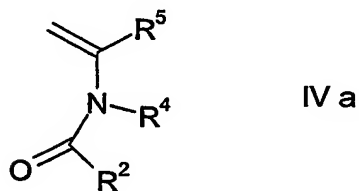
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass (C) gewählt wird aus ethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel II



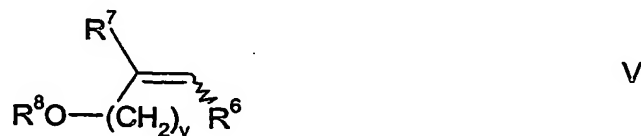
Acrylamiden der Formel III,



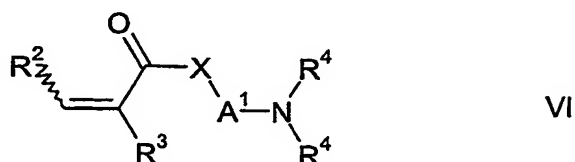
nicht-cyclischen Amiden der allgemeinen Formel IV a oder cyclischen Amiden der allgemeinen Formel IV b



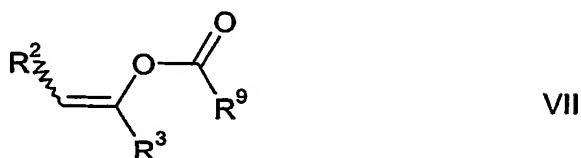
C₁-C₂₀-Alkyl-Vinylethern, N-Vinyl-Derivaten von stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen, α,β-ungesättigten Nitrilen, alkoxylierten ungesättigten Ethern der allgemeinen Formel V,



Estern oder Amiden der allgemeinen Formel VI



ungesättigten Estern der allgemeinen Formel VII



wobei in den allgemeinen Formeln die Variablen wie folgt definiert sind:

- R^2, R^3 gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_{10} -Alkyl,
- R^4 gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff oder C_1 - C_{22} -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt,
- R^5 Wasserstoff oder Methyl,
- x eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6,
- y eine ganze Zahl, ausgewählt aus 0 oder 1,
- a eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 6,
- R^6, R^7 gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_{10} -Alkyl,
- X Sauerstoff oder $N-R^4$
- R^8 $[A^1-O]_n-R^4$,
- R^9 gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_{10} -Alkyl

und die übrigen Variablen wie oben stehend definiert sind.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrolyse bei Temperaturen von 15 bis 100 °C durchführt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisate als wässrige Dispersion oder Lösung dosiert.
9. Leder, hergestellt durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Verwendung von Ledern nach Anspruch 9 zur Herstellung von Bekleidungsstücken oder Möbeln oder Autoteilen.
11. Bekleidungsstücke, hergestellt aus oder enthaltend Leder nach Anspruch 9.
12. Möbel, hergestellt aus oder enthaltend Leder nach Anspruch 9.
13. Autoteile, hergestellt aus oder enthaltend Leder nach Anspruch 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/000777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C14C3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93/17130 A (BASF AG) 2 September 1993 (1993-09-02) cited in the application page 2, line 4 -page 7, line 16; examples 18-20,33 & EP 0 628 085 A 14 December 1994 (1994-12-14)	1-9
A	DE 43 34 796 A (BAYER AG) 20 April 1995 (1995-04-20) column 1, line 28 -column 2, line 22 examples A1-4,B1-3	1-13
A	DE 196 10 553 A (HENKEL KGAA) 25 September 1997 (1997-09-25) page 1, line 23 - line 53 page 5, line 3 - line 9; example 2	1-9
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 2004

Date of mailing of the international search report

21/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/000777

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GB 2 068 999 A (BRITISH LEATHER MFG RES) 19 August 1981 (1981-08-19) example 1</p> <p>-----</p>	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/000777

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9317130	A	02-09-1993	DE 4205839 A1	02-09-1993
			AU 661562 B2	27-07-1995
			AU 3497393 A	13-09-1993
			DE 59301646 D1	28-03-1996
			WO 9317130 A1	02-09-1993
			EP 0628085 A1	14-12-1994
			ES 2083280 T3	01-04-1996
			JP 7504217 T	11-05-1995
			US 5433752 A	18-07-1995
DE 4334796	A	20-04-1995	DE 4334796 A1	20-04-1995
			DE 59407529 D1	04-02-1999
			EP 0648846 A2	19-04-1995
			ES 2126036 T3	16-03-1999
			US 5472741 A	05-12-1995
DE 19610553	A	25-09-1997	DE 19610553 A1	25-09-1997
GB 2068999	A	19-08-1981	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/000777

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C14C3/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C14C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 93/17130 A (BASF AG) 2. September 1993 (1993-09-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 4 -Seite 7, Zeile 16; Beispiele 18-20,33 & EP 0 628 085 A 14. Dezember 1994 (1994-12-14) ----	1-9
A	DE 43 34 796 A (BAYER AG) 20. April 1995 (1995-04-20) Spalte 1, Zeile 28 -Spalte 2, Zeile 22 Beispiele A1-4,B1-3 ----	1-13
A	DE 196 10 553 A (HENKEL KGAA) 25. September 1997 (1997-09-25) Seite 1, Zeile 23 - Zeile 53 Seite 5, Zeile 3 - Zeile 9; Beispiel 2 ----- -/-	1-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Mai 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/000777

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>GB 2 068 999 A (BRITISH LEATHER MFG RES) 19. August 1981 (1981-08-19) Beispiel 1</p> <p>-----</p>	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/000777

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9317130	A	02-09-1993	DE 4205839 A1	02-09-1993
			AU 661562 B2	27-07-1995
			AU 3497393 A	13-09-1993
			DE 59301646 D1	28-03-1996
			WO 9317130 A1	02-09-1993
			EP 0628085 A1	14-12-1994
			ES 2083280 T3	01-04-1996
			JP 7504217 T	11-05-1995
			US 5433752 A	18-07-1995
DE 4334796	A	20-04-1995	DE 4334796 A1	20-04-1995
			DE 59407529 D1	04-02-1999
			EP 0648846 A2	19-04-1995
			ES 2126036 T3	16-03-1999
			US 5472741 A	05-12-1995
DE 19610553	A	25-09-1997	DE 19610553 A1	25-09-1997
GB 2068999	A	19-08-1981	KEINE	